Über die gleichzeitige Abscheidung von zweierlei Kieselsäuren aus demselben Silikat

Von

Gustav Tschermak

w. M. K. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1916)

Eine isomorphe Mischung zweier Silikate kann bei der Zersetzung durch Säuren gleichzeitig zwei verschiedene Kieselsäuren ergeben, wenn die eine Komponente für sich eine andere Kieselsäure liefert als die zweite.

Ein Beispiel geben die Plagioklase als Mischungen von Albit Si_3AlNaO_8 und von Anorthit $Si_2Al_2CaO_8$. Schon der Anblick der Formeln läßt voraussehen, daß die beiden Silikate verschiedenartige Zersetzungsprodukte liefern. Nach meinen Versuchen[1] wird aus Albit eine Kieselsäure von der Zusammensetzung $Si_3H_2O_7$ in der Form des angewandten Pulvers, aus Anorthit aber Metakieselsäure SiH_2O_3 als fester Körper, jedoch in der Gestalt von Flocken dispergiert, erhalten. Der Labradorit als Mischung jener beiden Komponenten liefert ein Produkt, dessen Wassergehalt zwischen dem der beiden genannten Kieselsäuren liegt. Hier gelingt es nicht, die beiden Kieselsäuren voneinander zu trennen, weil dieselben vereinigt in fester Form abgeschieden werden.

Wenn beobachtet worden wäre, daß die eine Komponente einer Mischung für sich Orthokieselsäure SiH_4O_4 liefert, die andere Komponente irgendeine flockige oder pulverige Kieselsäure, so ist nach Zersetzung der isomorphen Mischung eine

[1] Diese Sitzungsberichte, 112, Abt. I (1903), 355.

wenn auch nicht scharfe Trennung der Kieselsäuren möglich, weil die Orthokieselsäure bei Anwendung einer wässerigen Säurelösung als Sol in scheinbare Lösung übergeht, von der die zweite Kieselsäure, die einen Bodensatz bildet, durch Dekantieren abgesondert werden kann.

In dem hier betrachteten Falle gibt die isomorphe Mischung zweier Silikate auch gleichzeitig zwei verschiedene Kieselsäuren, was nach dem Verhalten der einzelnen Komponenten von vornherein zu erwarten war.

Bei der Prüfung von zwei schon früher untersuchten Silikaten hat sich aber herausgestellt, daß auch aus einem und demselben einfachen Silikat unter bestimmten Umständen gleichzeitig zwei Kieselsäuren abgeschieden werden, wovon die eine als Orthokieselsäure, die andere als Metakieselsäure bestimmt wurde.

Olivin.

Dieses Silikat ist als eine isomorphe Mischung von zwei Verbindungen zu betrachten. Die eine, welche vorwaltet, hat die Zusammensetzung $SiMg_2O_4$ und tritt als Forsterit in nahezu reinem Zustande auf, die andere von der Zusammensetzung $SiFe_2O_4$ bildet hauptsächlich den Fayalit. Beide sind mit Olivin isomorph.

Bei der Zersetzung des Olivins mit konzentrierter Salzsäure bildet sich ein flockiger Bodensatz, der nach sorgfältigem Waschen durch Dekantieren sich als Metakieselsäure zu erkennen gibt.[1] Diese Beobachtung wurde von Löwenstein[2] und von Theile[3] bestätigt. Ich bemerkte schon in der ersteren Mitteilung, daß dieses Resultat auffallend sei, weil der Zusammensetzung des Olivins entsprechend die Bildung von Orthokieselsäure SiH_4O_4 zu erwarten war. Dennoch glaubte ich, den Olivin als ein Metasilikat betrachten zu dürfen. Die gleichzeitig mitgeteilte Beobachtung, daß bei der Zersetzung ein Teil der Kieselsäure als

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 115, Abt. I (1906), 217.

[2] Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 63 (1909), 70, und dazu 66 (1910), 199.

[3] Mitt. aus dem Institut f. Min. u. Petr., Leipzig, N. F. (1909), Nr. 62.

Sol erscheint und die Menge der letzteren zunimmt, wenn verdünnte Salzsäure angewandt wird, verfolgte ich damals nicht weiter.

Theile untersuchte später sowohl den künstlichen Forsterit, aus dem er Metakieselsäure erhielt, und den Fayalit, welcher Orthokieselsäure lieferte. Dadurch wird es verständlich, daß bei der Zersetzung des Olivins die dem enthaltenen Fayalitsilikat, also dem Eisengehalt entsprechende Menge Orthokieselsäure entsteht; hingegen blieb meine Wahrnehmung, nach welcher bei Anwendung verdünnter Säure die Menge der gebildeten Orthokieselsäure zunimmt, noch unaufgeklärt. Dadurch wurden die folgenden Versuche veranlaßt.

Als Material dienten mir homogene Körnchen des Olivins von Kapfenstein in Steiermark, deren Analyse unter I wiederholt wird, ferner von Dr. Krantz bezogene reine Krystallbruchstücke des Olivins aus Ägypten, die mir das neue Resultat unter II ergaben. Unter III ist die Berechnung nach dem Verhältnis $9\,SiMg_2O_4 : SiFe_2O_4$ aufgeführt.

	I	II	III
SiO_2	40·82	40·91	40·95
Al_2O_3 . . .	0·13	—	—
FeO	9·86	9·73	9·76
MgO . . .	49·46	49·28	49·29
	100·27	99·92	100
D	3·353	3·338	

Die beiden Vorkommen sind fast ganz gleich zusammengesetzt und die analytischen Zahlen stimmen mit der Berechnung nach obigem Verhältnis gut überein, ebenso bei der Annahme von 86 % Forsterit und 14 % Fayalit.

	Forsterit	Fayalit	Olivin
SiO_2	36·79	4·14	40·93
FeO	—	9·86	9·86
MgO	49·21	—	49·21
	86·0	14·0	100

Die Menge des Siliciumdioxydes im Forsteritanteile ist fast genau neunmal so groß als jene im beigemischten Fayalitsilikat, beträgt also sehr nahe 90% des gesamten Siliciumdioxydes.

Die nachstehenden Beobachtungen beziehen sich erstens auf die Abscheidung der dem Fayalitsilikat entsprechenden Orthokieselsäure, dann auf die Zersetzung des Magnesiumsilikates, das, wie gesagt, durch konzentrierte Säure in Metakieselsäure verwandelt wird. Man könnte hier ein Hindernis der genauen Trennung beider Kieselsäuren darin finden, daß die schwerer löslichen Teilchen des Olivins auf die leicht löslichen eine Art Schutzwirkung ausüben, wie dies Tamman für Legierungen angenommen hat.[1] Im vorliegenden Falle dürfte eine solche Erscheinung nicht eintreten, weil das schwerer lösliche Magnesiumsilikat nicht als fester Rückstand hinterbleibt, sondern gleichfalls zerstört und der Rest dispergiert wird. Daß aber die Trennung der beiden Kieselsäuren aus einem anderen Grunde nicht ganz genau ausgeführt werden kann, wird später bemerkt werden.

1. Bei dem ersten Versuche wurden 1·9 *g* des Kapfensteiner Olivins als ziemlich feines Pulver angewandt, mit einer reichlichen Menge konzentrierter 30prozentiger Salzsäurelösung übergossen, längere Zeit verrührt und einige Zeit stehen gelassen. Als hierauf das Ganze mit viel Wasser versetzt und der gebildete flockige Niederschlag in drei Wochen bis zur völligen Reinheit gewaschen worden, ergab sich die Menge des darin enthaltenen Siliciumdioxydes zu 670·5 *mg*. Da 1·9 *g* des Minerals nach der Analyse 775·6 *mg* Dioxyd enthalten, so beträgt die Menge desselben in dem Niederschlage 86·45, nähert sich also 90%.

Der Niederschlag war vor dem Glühen zur Beobachtung der Emanationsgeschwindigkeit benutzt und als Metakieselsäure bestimmt worden (Versuch 7).

Der Abguß und die Waschwässer wurden gesammelt und es wurde die daraus erhaltene Kieselsäure qualitativ als Orthokieselsäure bestimmt, da dieselbe ein durchsichtiges Gel

[1] Nachrichten der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1914, p. 334.

darstellte, welches nach dem Trocknen und Behandlung mit Methylenblau eine schwarzblaue Färbung annahm.

Dieser Versuch zeigt, daß bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure nahezu 90 $^0/_0$, also fast das ganze in dem Forsteritsilikat enthaltene Dioxyd als Metakieselsäure abgeschieden wird.

2. Bei dem zweiten Versuche wurde wiederum die gleiche Menge des Mineralpulvers, jedoch eine etwas weniger konzentrierte Säure angewandt. Aus dem flockigen Niederschlage wurden 655 *mg*, also 84·46 $^0/_0$ des gesamten Siliciumdioxydes erhalten.

3. Nach Anwendung von 1·8 *g* des gleichen Mineralpulvers und Einwirkung von halbkonzentrierter Säure ergab sich eine geringere Menge des flockigen Niederschlages. In demselben wurden 463 *mg* Siliciumdioxyd, also 63 $^0/_0$ der Gesamtmenge, bestimmt. Hier zeigt sich schon deutlich die Abnahme mit der Konzentration der Säure.

4. Von dem Olivin aus Ägypten wurden 1·8 *g* als feinstes Pulver in Salzsäurelösung von der Dichte 1·05, also 10prozentigem Gehalt, eingetragen. Der flockige Niederschlag lieferte 270 *mg* Dioxyd. Da der Analyse zufolge die Gesamtmenge sich zu 736·4 *mg* berechnet, so betrug die als Metakieselsäure abgeschiedene Menge 36·65 $^0/_0$.

5. Als 1·9 *g* des Kapfensteiner Olivins, die nach dem Schlämmen des feinen Pulvers, nachherigem Trocknen und neuerlichem Zerreiben erhalten waren, in Salzsäure von der Dichte 1·05 eingetragen wurden, so daß täglich nur der zwanzigste Teil zugefügt wurde, zeigte sich der Bodensatz anfänglich sehr gering und nahm erst später deutlich zu. Das in der Metakieselsäure bestimmte Siliciumdioxyd wog 249 *mg*, was bezüglich der Gesamtmenge von 775·6 *mg* nur 32·10 $^0/_0$ beträgt.

6. Da im vorigen Versuche durch das Schlämmen wohl ein Pulver von geringer Korngröße gewonnen, durch das Trocknen jedoch wieder ein Zusammenballen der Teilchen herbeigeführt wurde, so schien es zweckmäßiger, das höchst feine Pulver im Wasser schwebend allmählich wie im vorigen

Falle der Säure zuzufügen. Es wurden 150 cm^3 der Säure von der Dichte 1·05 angewandt und das in 150 cm^3 Wasser suspendierte Pulver allmählich eingetragen, daher zuletzt die Konzentration der Säure nur 5 % betrug. Jetzt war die Menge des Bodensatzes eine sehr geringe. Darin wurden 25 *mg* Siliciumdioxyd bestimmt. Das Sol und die Waschwässer gaben nach dem Eindampfen eine Gallerte, aus der 795 *mg* SiO_2 erhalten wurden.

Demnach wurden hier nur 3·05 % des gesamten Dioxydes als Metakieselsäure abgeschieden.

Der Olivin aus Kapfenstein ist nicht ganz rein, da er 0·13 % Aluminiumoxyd enthält. Daher wurde auch ein Versuch mit dem Olivin aus Ägypten angestellt. 0·7 *mg* des höchst feinen Pulvers wurden mit Wasser angerührt und allmählich der Salzsäurelösung zugefügt, so daß die wirkende Säurelösung 5prozentig war. Nach 16 Tagen blieb nur eine höchst geringe Menge des flockigen Bodensatzes zurück, in dem 1 *mg* Dioxyd bestimmt wurde, d. i. 0·35 % des gesamten in diesem Olivin enthaltenen Siliciumdioxydes.

Die Versuche führen zu dem Schlusse, daß bei einer sehr geringen Konzentration der Säure und bei allmählichem Einwirken aus dem Olivin gar keine Metakieselsäure hervorgehen würde.

7. Der bei dem ersten Versuche gewonnene Bodensatz wurde nach sorgfältigem Waschen zur Bestimmung der Emanationsgeschwindigkeit[1] im Exsikkator über einer Schwefelsäurelösung von der Dichte 1·40 bei konstanter Temperatur von 15°, also einem äußeren Dampfdruck von 4·72 *mm* benutzt. Die halbtägigen Wägungen ergaben die Wassergehalte in Milligramm:

$w =$	2153		1433		737		180		102		101
$u =$		720		696		557		78		1	
$\partial =$			24		139		479		77		

[1] Siehe die Abhandlung in diesen Sitzungsberichten, 121, Abt. II b (1912), 743.

Der Wassergehalt bei der Hemmung berechnet sich zu

$$W = 737-696 \frac{479}{618} = 197 \cdot 5$$

und da der Gehalt an Siliciumdioxyd mit 670·5 *mg* bestimmt wurde, so beträgt der Wassergehalt bei der Hemmung

$$22 \cdot 75\,\%,$$

was dem für SiH_2O_3 berechneten von 23 % sehr nahekommt. Die unlöslich abgeschiedene Kieselsäure darf demnach als Metakieselsäure betrachtet werden. Bei der Behandlung der getrockneten Kieselsäure mit Methylenblau ergab sich eine tief berlinerblaue Färbung.

8. Die Mengen des bei den letzten Versuchen gebildeten Sols wurden gesammelt und zur Bestimmung der entsprechenden Kieselsäure verwendet.

Während die Reindarstellung der Metakieselsäure vollkommen gelang, weil das begleitende Sol durch Waschen leicht entfernt werden konnte, begegnete die Abscheidung des Gels der Orthokieselsäure einiger Schwierigkeit.

Das abgegossene Sol war immer durch feinste schwebende Partikel der Metakieselsäure zart getrübt, ein Filtrieren vergeblich. Die Trübe ging durch das dichteste Filter. Eine geringe Beimengung der wasserärmeren Kieselsäure war demnach unvermeidlich. Andrerseits war bei den Versuchen 1 bis 6 stets eine kleine Menge der Metakieselsäure mit dem Sol entfernt worden, daher die dortigen Bestimmungen um ein Weniges zu niedrig ausfallen mußten.

Bei der starken Verdünnung der Lösung, welche das Sol enthielt, trat auch nach langer Zeit keine Koagulation ein, die erst durch allmähliches Zufügen von Ammoniak bis zur Fällung des Eisens hervorgerufen werden konnte. Der letztere Niederschlag wurde beim Durchströmen von Luft vollständig braun, worauf derselbe abfiltriert werden konnte. Durch verdünnte Salzsäure wurde aus diesem das begleitende Kieselsäuregel abgeschieden, das wiederum die zarte Trübung zeigte.

Das Trocknen vollzog sich im Exsikkator über einer Schwefelsäurelösung von der Dichte 1·48 bei konstant 16°, also einem äußeren Dampfdruck von 2·78 *mm*. Die halbtägigen Wägungen ergaben die Wassergehalte in Milligramm.

$w =$	2905		1722		1037		412		180		121		101
$u =$		771		685		625		232		59		20	
$\partial =$			86		60		393		173		39		

Demnach berechnet sich der Wassergehalt bei der Hemmung zu:

$$W = 412 - 625 \frac{173}{566} = 221$$

und da die Menge des enthaltenen Siliciumdioxydes mit 412 *mg* bestimmt wurde, der Wassergehalt bei der Hemmung zu

$$34 \cdot 91\,\%.$$

Ein fernerer Versuch ergab 34·5 %.

Da sich für Orthokieselsäure der Wassergehalt bei der Hemmung zu 37·4 % berechnet, so ist der beobachtete mittlere Wassergehalt um 2·7 % zu niedrig. Diese Differenz dürfte nicht bloß auf einem Beobachtungsfehler beruhen, da die nachstehenden, von mir bisher aus verschiedenen Siliciumverbindungen erhaltenen Präparate von Orthokieselsäure keine so starke Abweichung zeigen.

36·25 % aus Dioptas	36·91 Willemit	37·91 Monticellit
36·56 » » $SiCl_4$	37·21 Hemimorphit	38·12 Skolezit
37·23 » » »	38·01 »	38·34 Natrolith

Der bei den obigen Versuchen erhaltene mittlere Betrag von 34·7 % ist um 1·45 % geringer als das bisher gefundene Minimum.

Eine Erklärung dafür ergibt sich nicht aus der Wahrnehmung einer zarten Trübung des Gels, welche durch die Beimischung einer kleinen Menge von Metakieselsäure hervorgerufen wird, denn diese kann nach meiner Schätzung höchstens 2 *mg*, also 0·3 % des Gels, bei der Hemmung betragen,

während jene Differenzen von 2·7 und 1·45 % auf eine Beimengung von 18·7 und 11·7 % führen, wohl aber könnte die hier befolgte Art der Darstellung Ursache sein, da selbe nicht unmittelbar, sondern durch Zersetzung des eisenhaltigen Niederschlages erfolgte, wobei die Zusammensetzung oder die Struktur verändert worden sein kann. Es wäre aber auch möglich, daß in dem Sol auch gelöste Metakieselsäure enthalten war, jedoch nicht als solche, auch nicht als die Verbindung $Si_2H_6O_7$, die noch schwerer löslich sein dürfte als die Metakieselsäure, sondern als $SiH_4O_4 + SiH_2O_3$, der man eher die Fähigkeit zuschreiben darf, ähnlich wie die Orthokieselsäure durch verdünnte Säuren in scheinbare Lösung überführt zu werden.

Ich möchte der letzteren Deutung den Vorzug geben und annehmen, daß in dem Sol außer der Orthokieselsäure auch eine geringere Menge einer solchen Verbindung enthalten war. Die Wassergehalte der drei Verbindungen bei der Hemmung berechnen sich wie folgt:

SiH_2O_3	23·00
$SiH_4O_4 + SiH_2O_3$ ...	30·95
SiH_4O_4	37·41

Wenn der Wassergehalt bei der Hemmung in dem untersuchten Präparat sich genau bestimmen ließe, so könnte die Menge der angenommenen Verbindung berechnet werden. Dabei wäre zu berücksichtigen, daß in dem Gel von dem Fayalitsilikat her schon 10 % Orthokieselsäure enthalten sein müssen.

Zur Entscheidung der Frage, ob die durch sehr verdünnte Säure gewonnene Lösung wirklich bloß Orthokieselsäure oder auch noch eine andere Verbindung enthält, wären fernere Versuche nötig. Solche auszuführen, war nicht möglich, da mir infolge des Krieges die Mitwirkung meines früheren Arbeitsgenossen Dr. A. Himmelbauer versagt war.

Demnach ergibt sich aus den vorstehend angeführten Versuchen, daß bei Anwendung von konzentrierter Salzsäure aus Olivin vorzugsweise Metakieselsäure, bei Anwendung von sehr verdünnter Salzsäure hingegen

Orthokieselsäure hervorgeht. Letztere wird vielleicht von einer wasserstoffärmeren Verbindung begleitet.

9. Um zu erfahren, ob der Olivin auch anderen Säuren gegenüber sich ähnlich verhalte wie bei der Einwirkung von Salzsäurelösungen, wurden je 1 *g* des Olivins von Kapfenstein mit ziemlich konzentrierter Salpetersäure, dann Schwefelsäure zusammengebracht. In beiden Fällen trat vollständige Zersetzung ein und es zeigte sich eine reichliche Abscheidung von flockiger Metakieselsäure.

Die gleichen Säuren wurden hierauf in wässeriger Lösung von äquivalentem Gehalt mit 10prozentiger Salzsäurelösung angewandt. Als 1 *g* des gleichen Olivinpulvers in eine Salpetersäurelösung von 15·2% Gehalt allmählich eingetragen, das Ganze täglich umgerührt worden, blieb nach einigen Tagen bloß ein geringer Bodensatz von flockiger Metakieselsäure, der nach dem Waschen 12 *mg* SiO_2 lieferte. Dies entspricht 3·3% der in dem Magnesiumsilikat enthaltenen Menge von Dioxyd.

Bei der gleichen Behandlung von 1 *g* des Minerals mit Schwefelsäurelösung von 13% Gehalt an reiner Schwefelsäure hinterblieben Flocken, die 5 *mg* SiO_2 lieferten, also 1·3% des in dem Magnesiumsilikat enthaltenen Dioxydes.

Demnach ergeben sich bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure ähnliche Erscheinungen wie bei jener von Salzsäure.

Vergleichung der Resultate.

Aus Olivin, der eine isomorphe Mischung zweier Silikate ist, entstehen bei der Zersetzung durch konzentrierte Säure gleichzeitig zwei verschiedene Kieselsäuren. Das Eisensilikat liefert die entsprechende Menge von Orthokieselsäure, das Magnesiumsilikat ergibt Metakieselsäure. Dagegen wird bei der Einwirkung verdünnter Säure auch letzteres Silikat so zersetzt, daß daraus beide Kieselsäuren hervorgehen. Ist die Säure außerordentlich verdünnt, so entsteht aus dem Magnesiumsilikat Orthokieselsäure.

Drei Momente begünstigen die Bildung von Orthokieselsäure bei der Zersetzung des Magnesiumsilikates. Erstens das

Überwiegen des Wassers in der Säurelösung, also die stärkere Ionisierung der Säure,[1] zweitens die feine Verteilung des Olivins, also die Vergrößerung der anzugreifenden Oberfläche, endlich das allmähliche Zufügen des im Wasser schwebenden Silikates, wodurch die Masse des wirkenden Agens und des Dispersionsmittels gegenüber der Menge des Silikates immer eine sehr große bleibt.

Wenn es gestattet wäre, die Mitwirkung des Wassers bei der Zersetzung des Olivins durch konzentrierte Salzsäure außer acht zu lassen, so wäre die Umsetzung von dreierlei Art:

$$SiFe_2O_4 + 4\,HCl = SiH_4O_4 + 2\,FeCl_2$$
$$SiMg_2O_4 + 4\,HCl = SiH_4O_4 + 2\,MgCl_2$$
$$SiMg_2O_4 + 4\,HCl = SiH_2O_3 + 2\,MgCl_2 + H_2O$$

Tatsächlich gehen nicht nur die Produkte $FeCl_2$ und $MgCl_2$ in Lösung, sondern die gebildete Orthokieselsäure bildet in dem Überschuß der Säurelösung ein Sol, während die Metakieselsäure mit einer größeren Menge Wassers sich zu einem Gel zusammenfügt.

Um die Volumänderung bei der Zersetzung beiläufig zu verfolgen, wurden einzelne regelmäßig geformte Splitter des Pulvers vor und nach der Zersetzung unter dem Mikroskop beobachtet. Es zeigte sich, daß ein solches Körnchen, das nach dem Abwaschen des Löslichen aus Metakieselsäure bestand, so gequollen erschien, daß deren Volum jetzt ungefähr das Sechsfache des ursprünglichen betrug. Aus den vorher angeführten Daten und der Dichte der Metakieselsäure von 1·8 ergibt sich, daß die Metakieselsäure hier ungefähr das Fünffache ihres Volums an Wasser zu sich genommen hat. Die Orthokieselsäure hingegen bildet, nach den Beobachtungen van Bemmelen's zu schließen,[2] wenn Wasser als Dispersionsmittel vorausgesetzt wird, auch mit dem 40fachen Volum Wasser noch ein zusammenhängendes Gel. Wenn

[1] Nach der gütigen Mitteilung R. Wegscheider's ist der Dissoziationsgrad der 5prozentigen Salzsäurelösung 0·748, jener der 38prozentigen höchstens 0·14.

[2] Die Absorption, her. von Wo. Ostwald, Dresden 1910, p. 337.

derselben bei der Bildung wässerige Salzsäure dargeboten wird, geht sie ohne Gallertbildung in das Sol über.

Silikate desselben Typus.

Die Verschiedenheit des Verhaltens der beiden Komponenten des Olivins gewinnt an Deutlichkeit, wenn nicht bloß diese beiden, sondern auch die beiden anderen bisher untersuchten Silikate[1] des Typus SiM_2O_4 damit verglichen werden. *M* bedeutet das Molekulargewicht, *D* die annähernde Zahl für die Dichte, V_0 das Molekularvolum.

	M	*D*	V_0
Forsterit $SiMg_2O_4$	140·92	3·19	44·2
Fayalit $SiFe_2O_4$	203·98	4·14	49·3
Monticellit $SiCaMgO_4$...	156·96	3·10	50·6
Willemit $SiZn_2O_4$.......	223·04	4·11	54·3

Das Molekularvolum nimmt gegen das Ende der Reihe zu. Da die Zahl der Atome immer dieselbe ist, so erscheint damit gesagt, daß die mittlere Distanz der Atome in dem ersten Silikat kleiner ist als in den folgenden, was darauf deutet, daß die Kohäsion im chemischen Sinne in der Reihe gegen das Ende zu abnimmt. Die größte Differenz zeigt sich zwischen Forsterit und dem folgenden Fayalit. Dem entspricht der Befund, daß, während die Silikate Fayalit, Monticellit, Willemit rasch zersetzt werden und bei der Zersetzung mit konzentrierter Säure sich sozusagen normal verhalten, indem sie sich in Orthokieselsäure verwandeln, der Forsterit nur langsam zersetzt wird und erst bei Mitwirkung der Hydrolyse so wie die anderen Orthokieselsäure liefert.

Durch Betrachtung der Volumenergie, die neben der chemischen Energie bei der Zersetzung und Zerteilung in Wirkung tritt, wird dies noch deutlicher. In jeder Molekel der angeführten Silikate ist die Menge des Siliciumdioxyds = 60·3; dieselbe liefert an Orthokieselsäure 96·33, deren Dichte im festen Zustande nach meiner Beobachtung = 1·576, deren Volum also 61·12 ist. Demnach vergrößert sich jede

[1] Diese Sitzungsberichte, 115, Abt. I (1906), 217.

Molekel der angeführten Silikate, deren ursprüngliches Volum V_0, bei der Zersetzung, wenn man von der Dispersion absieht, auf V_1. Zur Andeutung der Härteunterschiede werden die Zahlen für die Ritzhärte nach der Mohs'schen Skala beigesetzt.

	V_0	V_1	$V_1 - V_0$	Härte
Forsterit $SiMg_2O_4$	44·2	61·12	16·7	6·5..7
Fayalit $SiFe_2O_4$	49·3	61·12	11·8	6·5
Monticellit $SiCaMgO_4$...	50·6	61·12	10·5	5....5·5
Willemit $SiZn_2O_4$.......	54·3	61·12	6·8	5·5

Zur Verwandlung des Magnesiumsilikates in Orthokieselsäure ist demnach außer der größeren chemischen Energie eine viel größere Volumenergie erforderlich als zur gleichartigen Zersetzung der anderen Silikate. Denkt man sich den dabei waltenden anfänglichen Widerstand P durch die Härte angedeutet, die für das Magnesiumsilikat die größte ist, so wird das Produkt $P \partial V$ noch bedeutend größer, der Unterschied der Zahl für das Magnesiumsilikat gegenüber den anderen noch vermehrt.

Wenn sich das Forsteritsilikat in Metakieselsäure $SiH_2O_3 = 78 \cdot 316$ verwandelt, deren Dichte nach meinen Beobachtungen $= 1 \cdot 8$, so wird $V_1 = 43 \cdot 5$, also in Betracht der Ungenauigkeit der Zahlen für die Dichten ungefähr gleich V_0, die Differenz $V_1 - V_0$ beiläufig $= 0$. Daraus würde sich ergeben, daß bei der Verwandlung des Magnesiumsilikates in Metakieselsäure bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure nur die chemische Energie wirksam ist. Aber auch in diesem Falle tritt vermöge der Flockenbildung eine Dispersion ein, welche beim Olivin dadurch eingeleitet wird, daß die Wegführung des beigemischten Fayalitsilikates ein Auflockern herbeiführt.

Die Betrachtung der Atomvolume läßt erkennen, daß die geringere Zersetzbarkeit des Forsterits im Vergleiche mit den übrigen genannten Silikaten von einer Eigenschaft des Mg-Atoms herrührt, die auch in anderen Verbindungen, z. B. den Carbonaten, zutage tritt. Das zweifache Verhalten jenes Magnesiumsilikates gegenüber Säurelösungen dürfte überdies mit dem Bau desselben in Beziehung stehen.

Struktur des Olivins.

Der Aufbau des Forsteritsilikates, das nur aus drei Elementen besteht, kann als ein sehr einfacher aufgefaßt werden. Das vierwertige Si ist mittels Sauerstoff an zwei Magnesiumatome gebunden, MgO_2SiO_2Mg. Soll die räumliche Anordnung angedeutet werden und kommen wie bei dem Kohlenstoffatom zwei Valenzrichtungen des Siliciums in die Ebene des Papieres zu liegen, so erscheinen die beiden übrigen in einer dazu senkrechten Ebene. Wird —O— durch einen Strich — bezeichnet, so läßt sich die Grundlage des Aufbaues durch das Bild $Mg \rangle Si = Mg$ wiedergeben. Der weitere Bau kann aus den Ergebnissen jener Versuche und Beobachtungen, die sich auf die Bildung und den Zerfall des Silikates beziehen, erkennbar werden.

Durch die von Anderson und Bowen[1] beobachteten Erscheinungen an der Schmelze von der Zusammensetzung $SiO_2 : MgO$ wurde in der Schmelze ein Gleichgewicht:

$$2\,MgSiO_3 \rightleftarrows Mg_2SiO_4 + SiO_2$$

ermittelt, wonach bei hohen Temperaturen aus Enstatit zwei Verbindungen, nämlich Forsterit und Tridymit hervorgehen und umgekehrt aus Forsterit und SiO_2 das Silikat Enstatit gebildet wird. Übersichtlich erscheinen diese Umsetzungen beim Vergleiche der Bilder:

$$\begin{array}{ll} |Si = Mg_2 = Si| & Mg \rangle Si = Mg_2 = Si \langle Mg \\ |Si = Mg_2 = Si| & \qquad |Si = Si|, \end{array}$$

aus denen erkennbar wird, daß die beiden Silikate die Gruppe $Si = Mg_2 = Si$ gemein haben.

Eine Umwandlung des Olivins, die unzweifelhaft bei höherer Temperatur stattfand, ist die Umbildung in Anthophyllit, die aus der Beschreibung von Becke[2] sich ergibt.

---

[1] Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 87 (1914), 283.

[2] Tschermak's Min. u. petrogr. Mitt., 4 (1882), 450. Die Erscheinung ist nicht selten. Auch die sogenannten Glimmerkugeln von Hermannschlag in Mähren dürften hierher gehören. Min. Mitt., ges. von Tschermak, 1872, p. 264.

Wird für Anthophyllit analog der Zusammensetzung des Tremolits die Formel $Si_4O_{12}Mg_4$ geschrieben, so kann der hier eintretende Verlust von 4 MgO erklärlich gemacht werden durch die Bilder:

$$\begin{array}{ccc} & \rangle Si{=}Mg_2{=}Si\langle & \\ Mg & & Mg \\ & \rangle Si{=}Mg_2{=}Si\langle & \end{array} \qquad \begin{array}{c} \rangle Si{=}Mg_2{=}Si\langle \\ \\ \rangle Si{=}Mg_2{=}Si\langle \end{array}$$

Forsterit — Anthophyllit

Hier beziehen sich im Bilde des Forsterit die freien Sauerstoffatome auf die Bindung durch folgende Mg-Atome, in dem Atomnetz des Anthophyllits auf die Bindung durch folgende Si-Atome und beide Bilder stellen die einzelnen Maschen des mutmaßlichen Atomnetzes in einer hier horizontal gedachten Schichte desselben dar. In der dazu senkrechten Richtung wären ebensolche Schichten so gelagert, wie es der rhombischen Symmetrie entspricht.

Ob eine derartige Anordnung der Wirklichkeit nahekommt, wäre durch Röntgenogramme, wie solche von Rinne[1] veröffentlicht wurden, zu entscheiden. Im hiesigen physikalischen Institut wäre der Apparat vorhanden, doch stehen die Arbeitskräfte im Felde. Einstweilen möchte ich die angenommene Gruppierung benutzen, um die ferneren Umwandlungen darzustellen.

Bei niederer Temperatur vollzieht sich niemals eine Bildung wasserfreier Silikate, hingegen ist die Umwandlung der primär entstandenen wasserfreien Silikate in wasserhaltige ein allgemein verbreiteter Vorgang. Hierher gehört auch die Bildung von Serpentin $Si_2O_9Mg_3H_4$ aus der Substanz des Olivins, die wesentlich als ein hydrolytischer Vorgang zu betrachten ist. Die Einwirkung von CO_2 auf dem Olivin ist bloß nebensächlich, da eine Begleitung von Carbonaten im Serpentin nur selten und untergeordnet erscheint.

Wird die hier entstehende Gruppe MgOH mit *m* bezeichnet, so kann diese Umbildung wie folgt gedeutet werden.

---

[1] Ber. der K. sächs. Ges. der Wiss. zu Leipzig, 47 (1915), 303.

$$\begin{array}{llll}
 & \overset{H}{} \diagdown Si = Mg_2 = Si \cdot \overset{H}{} & \overset{H}{} \diagdown Si \diagup \overset{m}{} & \overset{m}{} \diagdown Si \diagup \overset{H}{} \\
\rangle Si = Mg_2 = Si \langle & & & \\
Mg \qquad\qquad\qquad Mg & \quad | \qquad\qquad\qquad | & \quad | & \quad | \\
\rangle Si = Mg_2 = Si \langle & & & \\
 & \underset{m}{} \diagup Si = Mg_2 = Si \diagdown \underset{m}{} & \underset{m}{} \diagup Si \diagdown \underset{m}{} & \underset{m}{} \diagup Si \diagdown \underset{m}{}
\end{array}$$

Hier erscheint die Serpentinbildung in zwei Stadien verlaufend, indem zuerst die außen gelegenen Mg-Atome, sodann jene des Kernes die Elemente des Wassers an sich nehmen, während die Si-Atome durch Umlagerung des Sauerstoffes in Verbindung treten.[1]

Da der Serpentin auch variable Mengen der aus dem Fayalitsilikat entstandenen Verbindung $Si_2O_9Fe_3H_4$ enthält, so darf man schließen, daß das Fayalitsilikat, welches die gleiche Struktur wie der Forsterit besitzt, an dieser Umwandlung in gleicher Weise teilnimmt.

Die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Zersetzungen des Olivins durch Salzsäure sind einfache Vorgänge, welche durch die folgenden Bilder übersichtlich dargestellt werden können.

$$\begin{array}{cccc}
\text{I.} & \text{II.} & \text{III.} & \text{IV.} \\
\begin{array}{l} \rangle Si = Mg_2 = Si \langle \\ Mg \qquad\qquad\qquad Mg \\ \rangle Si = Mg_2 = Si \langle \end{array} &
\begin{array}{l} \overline{Si} = Mg_2 = \overline{Si} \\ \\ \underline{Si} = Mg_2 = \underline{Si} \end{array} &
Si = H_2 \; H_2Si &
\begin{array}{c} H \\ H \end{array} \rangle Si = H_2
\end{array}$$

Durch konzentrierte, nicht dissoziierte Salzsäure würden an dem Forsterit I die außen gelagerten MgO-Gruppen abgetrennt, wobei $MgCl_2$ und H_2O gebildet wird, außerdem dispergiertes Metasilikat II entsteht, das von der weiter wirkenden Säure im Vereine mit dem, wie vorher bemerkt, gebildeten Wasser in Metakieselsäure III verwandelt wird.

Durch eine stark ionisierte Säure hingegen würden aus der Verbindung I gleichzeitig alle Mg-Atome durch Wasserstoff ersetzt und würde eine stark dispergierte Orthokieselsäure IV sich ergeben, ohne daß es zur Bildung von Metakieselsäure kommt. Unter Umständen, vielleicht bei einer bestimmten Konzentration der Säure, könnten die unter III

[1] Vgl. Silvia Hillebrand, diese Sitzungsber., 115, Abt. I (1906), 699.

und IV angegebenen Gruppen gleichzeitig als eine Doppelverbindung abgeschieden werden. Darauf deuten die Zahlen hin, die bei dem Verlaufe der Wasseremanation erhalten wurden.

In dem Forsteritsilikat herrscht, wie aus dem Vergleich der Atomvolume und der Härte sich ergibt, eine durch das Mg bedingte viel innigere Bindung als in dem Fayalitsilikat. Infolgedessen wird dieses auch durch konzentrierte Säure sogleich ganz zerstört und in $FeCl_2$, SiO_4H_4 und H_2O verwandelt.

Lièvrit.

Ein zweites Silikat von ähnlichem Verhalten wie jenes des vorgenannten Magnesiumsilikates ist der Lièvrit (Ilvait), dem nach den Analysen von Städeler und Sipöcz[1] die Formel $Si_2FeOHFe_2CaO_8$ zukommt. Derselbe ist ein einheitliches Silikat, dem bloß eine geringe Menge des entsprechenden Mangansilikates beigemischt erscheint. Da bezüglich der durch Zersetzung mit Salzsäure abgeschiedenen Kieselsäure die Resultate von Himmelbauer[2] und Baschieri[3] differieren, so lag die Vermutung nahe, daß auch hier die Konzentration der angewandten Säure eine Rolle spiele.

Es war daher mein Wunsch, daß Herr Dr. A. Himmelbauer selbst die Zersetzungserscheinungen des Lièvrits nachprüfe, doch war derselbe durch andere Arbeiten sehr in Anspruch genommen, zuletzt durch die Vorbereitungen zu der Reise an den Baikalsee. Dort geriet er beim Ausbruche des Weltkrieges in russische Gefangenschaft und ist jetzt in Sibirien interniert. Da er auch nach seiner Rückkehr nicht so bald in der Lage sein wird, an diese Frage heranzutreten, so habe ich schon jetzt eine vorläufige Untersuchung angestellt.

Das mir zu Gebote stehende Material bestand aus Bruchstücken frischer glänzender Krystalle des Elbaner Vorkommens, an welchen ich zur Identifizierung einige Bestimmungen vornahm, die unter I angeführt werden, daneben unter II die

[1] Mineralog. Mitteilungen, 1875, p. 71.

[2] Diese Sitzungsber., 115, Abt. I (1906), 1177.

[3] Proc. verb. d. l. Soc. Toscana d. scienze nat., 1908, Marzo 8.

entsprechenden Zahlen aus der Analyse von Sipöcz, wenn alles Eisen als Fe_2O_3 und die 0·74 MnO als Mn_3O_4 berechnet werden.

	I.	II.
SiO_2	29·45	29·67
$Fe_2O_3 + Mn_3O_4$	57·85	58·83
CaO	13·82	13·33

10. Bei diesem Versuch wurde feinstes Pulver angewandt. Dasselbe zeigte eine schwarzgrüne Farbe, während öfter dem Lièvrit ein schwarzer Strich zugeschrieben wird. 2 *g* wurden in 250 cm^3 einer Salzsäurelösung von der Dichte 1·05 allmählich eingetragen. Es entstand eine klare Lösung und kein Bodensatz. Das eingedunstete Sol gab ein klares Gel, das nach dem Auswaschen und Trocknen durchsichtig erschien und nach der Behandlung mit Methylenblau eine schwarzblaue Färbung annahm.

Daraus wurde geschlossen, daß der Lièvrit nach Einwirkung sehr verdünnter Säure bloß Orthokieselsäure liefert.

11. Als 2 *g* gröblichen Pulvers mit konzentrierter Salzsäure übergossen und verrührt wurden, entstand nach vollständiger Zersetzung ein flockiger Bodensatz, der nach sorgfältigem Waschen und nach dem Trocknen pulverig und weiß erschien. Nach Behandlung mit Methylenblau zeigte derselbe eine berlinerblaue Farbe. Das darin enthaltene Siliciumdioxyd wog 542 *mg*, betrug also 27·1% des angewandten Minerals. Da dieses nach der Analyse 29·45% Dioxyd enthält, so darf geschlossen werden, daß in diesem Falle bei der Zersetzung der größte Teil des Silikates in Metakieselsäure verwandelt wurde.

12. Eine größere Menge von Lièvrit wurde im Mörser zerstoßen und durch zweimaliges Absieben eine Partie gewonnen, die aus Körnern von ungefähr 1 *mm* Durchmesser bestand. Davon wurden wiederum 2 *g* mit rauchender Salzsäure zusammengebracht und drei Tage stehen gelassen. Der Bodensatz bestand aus gequollenen Körnern, deren Gestalt an die ursprüngliche Form erinnerte. Nach dem Waschen und Trocknen war derselbe weiß, körnig, frei von Eisen und

Calcium und lieferte 568 *mg* Siliciumdioxyd, was 28·4 % des angewandten Minerals beträgt. Mit Rücksicht darauf, daß die Metakieselsäure etwas auflöslich ist, darf geschlossen werden, daß der Lièvrit bei der Einwirkung von konzentrierter Säure vollständig in Metakieselsäure sich verwandelt.

Frühere Beobachtungen.

Nach den vorigen drei Versuchen bildet sich aus Lièvrit bei der Zersetzung mit sehr verdünnter Säure nur Orthokieselsäure, dagegen bei der Einwirkung von konzentrierter Säure fast nur Metakieselsäure.

An der abgeschiedenen Kieselsäure beobachteten A. Himmelbauer und E. Baschieri die Emanationsgeschwindigkeit, doch waren die erhaltenen Kurven bisweilen unregelmäßige, wie das bei Mischungen zweier Kieselsäuren öfter vorkommt. Aus der Beobachtung über die Hemmung bei freier Exposition berechnete Himmelbauer in dem einen Falle den Wassergehalt $W = 24 \cdot 06$ %. In dem anderen Falle war der Wassergehalt bei richtiger Berechnung $W = 32 \cdot 70$ %. Baschieri berechnete nach mehreren Versuchen denselben zu 29·52 bis 31·76 %. Die Konzentration der Säure wird nicht angegeben. Himmelbauer bemerkte die gleichzeitige Gegenwart von flockiger und gelatinöser Kieselsäure.

Da die Beobachtungen sich unzweifelhaft auf Mischungen der beiden Kieselsäuren beziehen, wovon die Orthokieselsäure bei der Hemmung 37·4 %, die Metakieselsäure 23 % Wasser enthalten, so läßt sich aus obigen Daten das Verhältnis der beiden beiläufig berechnen, wobei angenommen wird, daß die beiden verschiedenen Kieselsäuren bei der Hemmung einander nicht beeinflussen.

	Orthok.	Metak.
Zersetzung durch 1·0prozentige Säure	100 %	0 %
Nach Himmelbauer $W = 32 \cdot 70$ %	67	33
» Baschieri $W = 31 \cdot 76$	61	39
» » $W = 29 \cdot 52$	45	55
» Himmelbauer $W = 24 \cdot 06$	7	93
Zersetzung durch 28prozentige Säure, Pulver . .	8	92
» » » » , Körner .	4	96

Damit scheint mir der Widerspruch in den Resultaten der Emanationsbeobachtungen hinreichend aufgeklärt zu sein.

Vergleich der Olivingruppe.

Da sich der Lievrit gegen Salzsäurelösung ähnlich wie der Forsterit verhält, so ist es von Interesse, die frühere Betrachtung der Molekularvolume V_0 und der Atomvolume V_a auch auf den Lievrit auszudehnen.

	M	D	V_0	V_a
Forsterit $SiMg_2O_4$	140·92	3·19	44·2	6·31
Lievrit $Si_2FeHFe_2CaO_9$...	409·198	4·037	101·36	6·335
Fayalit $SiFe_2O_4$	203·98	4·14	49·3	7·03
Monticellit $SiMgCaO_4$....	156·96	3·10	50·6	7·23
Willemit $SiZn_2O_4$........	223·04	4·11	54·3	7·75

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß sich der Lievrit bezüglich des durchschnittlichen Atomvolums an den Forsterit anschließt, mit dem er die Eigenschaft teilt, bei Einwirkung von konzentrierter Säure sich anders zu verhalten als bei dem Zusammentreffen mit verdünnter Säure, während die übrigen Silikate, die ein merklich größeres Atomvolum aufweisen, gegen beiderlei Säurelösungen sich gleich benehmen.

Was die mutmaßliche Konstitution betrifft, wären die Bilder für Forsterit, Fayalit, Lievrit, wenn das zweiwertige Eisenatom mit fe, das dreiwertige mit Fe bezeichnet wird, die folgenden:

$$\mathrm{Mg}\begin{matrix}\rangle \mathrm{Si}=\mathrm{Mg_2}=\mathrm{Si}\langle \\ \rangle \mathrm{Si}=\mathrm{Mg_2}=\mathrm{Si}\langle\end{matrix}\mathrm{Mg} \qquad \mathrm{fe}\begin{matrix}\rangle \mathrm{Si}=\mathrm{fe_2}=\mathrm{Si}\langle \\ \rangle \mathrm{Si}=\mathrm{fe_2}=\mathrm{Si}\langle\end{matrix}\mathrm{fe}$$

$$\mathrm{H}-\mathrm{Fe}\begin{matrix}\rangle \mathrm{Si}=\mathrm{fe_2}=\mathrm{Si}\langle \\ \rangle \mathrm{Si}=\mathrm{fe_2}=\mathrm{Si}\langle\end{matrix}\mathrm{Fe}-\mathrm{H}$$

In dem Netze des Fayalits würden an die freien O-Atome sich die fe-Atome der folgenden Maschen, in dem Netze des Lievrits an die freien O-Atome sich die Ca-Atome der folgenden Maschen anschließen.

Bezüglich der Zersetzbarkeit des Liëvrits darf angenommen werden, daß die Bindung der fe-Atome, die hier wie im Fayalit gelegen sind, eine schwächere ist, wonach die stärkere Bindung, welche das kleinere Atomvolum bedingt, den beiden Gruppen Fe—H zukommt. Demnach würden bei der Zersetzung durch konzentrierte Säure zuerst die Gruppen I entstehen und hierauf der Zerfall in die Gruppen II eintreten.

I.

```
      >Si|
H—Fe
      >Si|
```

II.

```
H
 >Si|
H

H
 >Si|
H
```

Werden die Achsenverhältnisse verglichen, wobei für Forsterit und Fayalit die übliche Aufstellung beibehalten, für Liëvrit *a* und *c* vertauscht werden, so ergibt sich für

Forsterit	0·4648 : 1 : 0·5857
Fayalit	0·4548 : 1 : 0·5793
Liëvrit.	0·4427 : 1 : 0·6665

Wenn in den obigen drei Bildern die *c*-Achse quer, die *a*-Achse aufrecht gedacht wird, so erscheint eine Analogie der dortigen Raumverhältnisse und der hier angegebenen Achsenverhältnisse.

Verhalten anderer Silikate.

Nach den Erfahrungen am Olivin und Liëvrit könnte der Verdacht entstehen, daß auch anderen Silikaten ein solches zweifaches Verhalten zukomme, wodurch eine Unsicherheit darüber entstünde, von welcher Kieselsäure das untersuchte Silikat abzuleiten sei.

Die vorher angeführten Versuche zeigen jedoch, daß das bei Einwirkung verdünnter Säure gewonnene Ergebnis, also die wasserstoffreichere von den erhaltenen Kieselsäuren, maßgebend ist. Man wird aber künftig die Konzentration der Säure nicht mehr wie früher außer acht lassen dürfen, vielmehr immer einen Versuch mit verdünnter Säure anzustellen haben.

Eine Nachprüfung erschien vor allem beim Anorthit $Si_2Al_2CaO_8$ nötig, der bei Einwirkung von konzentrierter Salzsäure einen Bodensatz von Metakieselsäure liefert.[1] Bei der Prüfung mit einer 10prozentigen Säure zeigte sich, daß auch in diesem Falle nur der flockige Bodensatz von Metakieselsäure erhalten wird und keine Orthokieselsäure auftritt. Eine Untersuchung in diesem Sinne wurde am Leucit $Si_4Al_2K_2O_{12}$ durchgeführt, der bei Einwirkung von konzentrierter Säure einen pulverigen Rückstand von der Zusammensetzung $SiO_2 : H_2O$ ergibt.[2] Dieses Silikat wurde auch mit 10prozentiger Säure behandelt und ergab dasselbe Resultat.[3]

Über die bezüglichen Erfahrungen an Zeolithen hoffe ich bei einer späteren Gelegenheit berichten zu können.

Übersicht.

Das Magnesiumsilikat Forsterit $SiMg_2O_4$ liefert bei der Behandlung mit verdünnter Säure das Sol der Orthokieselsäure, bei Einwirkung von höchst konzentrierter Säure einen flockigen Niederschlag von Metakieselsäure. Bei mittlerer Konzentration der einwirkenden Säure bilden sich gleichzeitig beide Kieselsäuren nebeneinander.

Die übrigen bisher untersuchten Silikate desselben Typus, nämlich $SiFe_2O_4$, $SiMgCaO_4$, $SiZn_2O_4$, ergeben immer nur Orthokieselsäure.

Vergleicht man die durchschnittlichen Atomvolume aller dieser Silikate, so zeigt sich, daß dem Forsterit der kleinste Wert zukommt. Dementsprechend würde sich für die Bildung von Orthokieselsäure aus Forsterit außer der chemischen Energie noch eine Volumenergie berechnen, die viel größer ist als bei der Bildung von Metakieselsäure aus demselben Silikat.

Der Versuch, ein Atomnetz der genannten rhombischen Silikate zu finden, führt zu einem Resultat, welches die bisher bekannten Umwandlungen des Forsterits anschaulich macht.

---

1 Zeitschr. f. physik. Chemie, 53 (1905), 363.

2 Diese Sitzungsber., 112, Abt. I (1903), 370.

3 Diese Sitzungsber., 121, Abt. IIb (1912), 743.

Der Liëvrit $Si_2FeHFe_2CaO_9$ verhält sich gegen Säurelösungen ähnlich wie der Forsterit und liefert bei der Einwirkung von mittlerer Konzentration gleichzeitig beide Kieselsäuren. Dadurch erklärt sich die Unstimmigkeit der Beobachtungen von Himmelbauer und Baschieri bezüglich der Hemmungspunkte bei der Emanation.

Für das Atomvolum des Liëvrits ergibt sich derselbe Wert wie für Forsterit, ferner läßt sich ein diesem entsprechendes Atomnetz finden, in dem die Raumverhältnisse den beobachteten Krystalldimensionen analog sind. Durch die obigen Erfahrungen wird angezeigt, daß in zweifelhaften Fällen das Verhalten gegen verdünnte Säure zu der richtigen Erkenntnis jener Kieselsäure führt, von der das Silikat sich theoretisch ableitet.
